

Таблица 1

Процентные содержания элементов в образцах

Процентное содержание элементов в образце	Образец		
	Fe (CO)	Fe (CO ₂)	Fe (N)
Железо (FeO, FeC, Fe-α)	93,5	87,0	89,2
Кислород	6,0	6,6	6,6
Марганец	0,5	0,4	0,3
Хлор	0,0	0,0	0,3
Алюминий	0,0	0,7	0,0
Хром	0,0	0,3	0,0
Стронций	0,0	0,0	0,6
Углерод	0,0	0,0	0,0

Все исследованные ультрадисперсные порошки (УДП), полученные в атмосфере азота, диоксида и оксида углерода, проявляют каталитическую активность. В синтезе Фишера-Тропша целесообразно использовать УДП, который получен в атмосфере оксида углерода, так как в нем присутствует активные фазы железа.

Литература

1. Yavorovsky N. A., Pustovalov A.V. Selection of parameters of electrical explosion of aluminum and iron wire in argon // Russian physics journal. 2013. vol. 115. iss. 2. pp. 1447–1452.
2. Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М. Электровзрывные порошки как катализаторы синтеза углеводородов из H₂ и CO// Фундаментальные исследования №8 (3) 2013, с. 645-649.
3. Saleh A. Al-Sayari Catalytic conversion of syngas to olefins over Mn–Fe catalysts // Ceramics International. 2014. vol. 40. pp. 723–728.
4. Popok E.V., Levashova A.I. and oth. Ultradispersed hydrocarbon synthesis catalyst from CO and H₂ based on electroexplosion iron powder// ProcediaChemistry 10 (2014) pp. 20-24.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Я. Ю. Мельников¹, Е. Ю. Коваленко²

Научный руководитель, старший научный сотрудник Е. Ю. Коваленко

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Значительные ресурсы горючих сланцев, разведанные запасы которых в России исчисляются десятками миллиардов тонн [1], стимулируют работы, направленные на рациональное их использование. Одним из перспективных способов переработки горючих сланцев считается сверхкритическая флюидная экстракция [4–7], которая позволяет получать жидкие продукты, по своему составу и свойствам близкие к нефтяному сырью.

Ранее [3] нами был проведен процесс термического растворения органического вещества горючего сланца Чим-Лоптюгского месторождения на лабораторной проточной установке [4] в среде бензола с последовательным отбором экстрактов в интервалах температур до 200, 200–300 и 300–400 °С. Было показано, что выход и состав жидких продуктов термического растворения образца горючего сланца (пиролизатов) зависят от температуры процесса охижения. С ростом температуры увеличивается выход пиролизатов, в их составе снижается содержание смолисто-асфальтеновых веществ. По данным ИК-спектроскопии, в структуре асфальтенов и смол снижается доля фрагментов, содержащих сульфоксидные группы. Асфальтены становятся менее, а смолы более окисленными.

Цель настоящей работы – изучение структурно-группового состава асфальтенов и смол полученных пиролизатов методом структурно-группового анализа [2]. Использование данного метода, в основе которого лежат результаты измерения молекулярных масс, данные элементного состава образцов и распределение протонов между различными фрагментами молекул асфальтенов и смол, установленное с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии, позволяет рассчитать средние структурные характеристики молекул этих высокомолекулярных компонентов. Согласно данным, приведенным в таблице, средние молекулы асфальтенов всех пиролизатов крупнее средних молекул смол. Они содержат больше углеродных атомов (C=33,47–34,62), чем средние молекулы смол (C=22,78–24,39). С увеличением температуры отбора пиролизата габариты средних молекул высокомолекулярных компонентов практически не меняются. В то же время, изменяется ароматичность и насыщенность средних молекул. В последовательном ряду пиролизатов возрастает доля атомов углерода в ароматических фрагментах средних молекул высокомолекулярных соединений (f_a=31,34–38,60 и 24,70–44,46 % общего углерода для асфальтенов и смол, соответственно) и снижается доля атомов углерода в парафиновых

Следует отметить, что с повышением температуры отбора пиролизата цикличность структурных блоков молекул и асфальтенов и смол, а также количество ароматических и нафтеновых циклов практически не меняется, но при этом существенно уменьшается число атомов углерода в парафиновых фрагментах.

Из распределения гетероатомов в структурных блоках молекул высокомолекулярных компонентов следует, что в асфальтенах 79–87 % структурных блоков содержат 4 атома кислорода. Азот присутствует в 20–56%, а сера – в 78–91 % структурных блоков средних молекул асфальтенов. В смолистых компонентах концентрация гетероатомов несколько ниже. Так 86–87 % структурных блоков средних молекул смол содержится только по 2 атома кислорода, сера присутствует в 50–82 %, а азот лишь в 6–22 % структурных блоков средних молекул смол.

Полученные результаты расширяют представление о химической природе высокомолекулярных компонентов жидких продуктов ожижения горючих сланцев, различающихся температурным интервалом отбора, позволяют выявить важнейшие особенности структуры молекул их смол и асфальтенов. Накопление такой информации имеет значение для решения проблем, возникающих при переработке различных типов углеводородного сырья.

Литература

1. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. - Л.: Недра, 1983. - 248 с.
2. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443–449.
3. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф. Состав жидких продуктов сверхкритической флюидной экстракции горючего сланца Чим–Лоптюгского месторождения // Химия твердого топлива. – 2016. – № 2. – С. 34–37.
4. Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С., Федорова Н.И., Стрижакова Ю.А. Термическое растворение Кашпирского сланца бензолом под давлением при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. – 2008. – № 1. – С. 14–18.
5. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термическое растворение горючих сланцев в среде бензола с добавкой этилового спирта при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 22–28.
6. Савельев В.В., Головкин А.К. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических флюидах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 60–66.
7. Савельев В.В., Головкин А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 31–36.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ЦИНКА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Д. С. Мигачева, В. В. Хасанов

Научный руководитель, профессор В. И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в высшие углеводороды. Наиболее перспективными для процессов переработки низших алканов ПНГ в низшие олефины C_2 – C_4 и жидкие углеводороды могут быть модифицированные цеолитные катализаторы [1–9]. В настоящей работе исследовались цеолиты типа ZSM-5, модифицированные 1–5 мас. % ZnO, в процессе конверсии низших алканов C_3 – C_4 в жидкие углеводороды.

В работе цеолиты типа ZSM-5 получали из щелочных алюмокремнегелей при 175 °С в течение 2–4 сут с использованием спиртовой фракции (побочного продукта синтеза капролактама) в качестве структурообразующей добавки. Модифицирование цеолита ZSM-5 в количестве 1–5 мас. % ZnO проводили методом пропитки порошков цеолита заданным количеством водного раствора $Zn(NO_3)_2$, затем образцы катализаторов сушили при 110 °С и прокалывали при 600 °С в течение 6–8 ч. Каталитические исследования проводили в проточном реакторе, объем катализатора 6 см³, температурный диапазон реакции 550 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья 240 ч⁻¹, давление внутри реактора 1 атм. Состав исходного сырья был следующим (мас. %): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутаны – 12,1 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 0,5, 1 и 2 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600 °С, с шагом в 25 °С. Реакция для каждой температуры длилась 2 часа. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике. Газовая смесь определялась количественно на газовом хроматографе, затем уходила в атмосферу. Образовавшаяся жидкость взвешивалась, затем происходило определение пробы на газовом хроматографе.

Качественный и количественный анализы продукта и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на насадочной колонке (l= 3м, d= 3мм), наполненной 8 % NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м*0,25 мм*0,5 мкм) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий. Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.